

特許料  
(2,000円)

特許願

(特許法第30条第1項  
の規定による特許出願)

昭和50年1月7日

特許庁長官 諸 藤 英 進 殿

1. 発明の名称 脱化けい素層形成用黒鉛基材

2. 発明者

住所 神奈川県横浜市片瀬山3-28-19  
氏名 角田 五郎 (ほか2名)

3. 特許出願人

住所 京都府伏見区北山一丁目2番3号  
(304)京都市電鉄造株式会社  
氏名 取締役社長 高畠 正世

4. 代理人

住所 東京都港区北山一丁目2番3号(北山ビル)  
氏名 (7122)弁理士 高畠 正世

5. 添付書類の目録

(1) 明細書 1通  
(2) 図面 1通  
(3) 願書副本 1通  
(4) 委任状 1通  
(5) 特許法第30条第1項に付する明細書及び  
刊行物の掲載部分 1通

50 004287

明細書

1. 発明の名称

脱化けい素層形成用黒鉛基材

2. 特許請求の範囲

粒径0.1mm以下の被接着材で構成され、かつ該  
材の孔率が10~30%の特性を備えてること  
を特徴とする脱化けい素層形成用黒鉛基材。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、均質な構造を有する脱化けい素層  
を迅速に形成する目的に前述の黒鉛基材に関する。  
黒鉛基材面上に脱化けい素層を形成する手法につ  
いては、従来から種々提案されているが、これら  
の基本的技術は大別して直接沈着法と界面反応法  
とに区別することができる。

直接沈着法は、黒鉛基材面上に生成脱化けい素を  
直接に沈着して層形成するもので、典型的には  
脱化水素などの脱素層を含んだハロゲン化けい素  
化合物を還元性気流中で熱分解して脱化けい素を  
生成し、加熱状態の黒鉛基材面上に直接沈着する方

⑯ 日本国特許庁  
公開特許公報

⑪特開昭 51- 80317

⑬公開日 昭51. (1976) 7. 13

⑭特願昭 50- 4287

⑮出願日 昭50. (1975) 1. 7

審査請求 有 (全5頁)

府内整理番号 6816 41  
7059 41 7203 41  
2121 41  
7141 41

⑯日本分類

20(3)C21  
15 N11  
20(3)A1/11  
20(3)D1/2  
14 E2

⑮Int. Cl<sup>2</sup>

C04B 35/54  
C01B 31/36  
C04B 41/06  
C01B 31/04

法が知られている。

一方、界面反応法は脱化けい素を高温黒鉛基  
材と接触させ界面反応により脱化けい素層を形成  
するもので、たとえばハロゲン化けい素化合物を  
還元性気流中で熱分解して、一旦黒鉛基材面上に金  
属けい素として沈着した後、金属けい素の融点以上  
の温度域で黒鉛基材と沈着金属けい素とを界面  
反応させて脱化けい素層を形成する方法(以下、  
「固相界面反応法」という。)、あるいは、二液  
化けい素を炭素または金属けい素などで加熱還元  
して生成した一液化けい素ガスを高温黒鉛基材に  
接触させ、界面反応により脱化けい素層を形成す  
る方法(以下、「気相界面反応法」という。)が  
知られている。

このうち、直接沈着法により形成された脱化け  
い素層は優れた物理的性質を有するが、過度な熱  
サイクルを受けると層間が剥離し易い欠点がある。

これに引きかえ界面反応法で形成された脱化け  
い素層は、界面が基材黒鉛と化学的に結合してい

るため表面剝離現象は発生しないが、用いる基材熱処の特性によって層形成速度および生成される炭化けい素層の露出性、組織均質性などが大きく変動する要因がある。

発明者らは、上記のように界面反応法による炭化けい素層の形成速度および均質組織度合の要因が基材熱処の特性に影響される点に着目して種々検討を加えた結果、これらは主に基材基材を構成する骨材の粒径と成形体とした場合の基材気孔率に依存するとの知見を得、さらに粒径 0.1 mm 以下の微粉骨材から構成され、かつ基材気孔率が 1.0 ~ 3.0 % の特性を備えた基鉛基材を選択適用すれば、常に均質組織度合の炭化けい素層が迅速に形成できる事実を確認した。

また、基材基鉛を構成する骨材の粒径は炭化けい素の形成速度を組織の均質性に與する因子となる。

一般に基鉛基材は石油コークスなどの粉粒を骨材とし、これをタルビッヂなどのバインダーと組合した後、成形、焼成、炭鉛化の各工程を経て

0.1 mm 以下の骨材を用意するためには、石油コークスなど通常使用される炭素物質を破砕するか、粉砕的に超微粉として製造されるカーボンブランクをそのまま適用することができる。

基材気孔率は、炭化けい素層の形成速度と密接な関係にある因子となる。

上述のとおり、骨材粒径は基材基鉛を構成する個々の粒子が炭化けい素化するに要する速度因子として相関性を有するが、基材気孔率は基材基鉛中に形成される炭化けい素の層厚形成速度に關係する。

界面反応法においては、炭化けい素層の形成速度は炭化けい素層の基材基鉛組織に対する侵透あるいは拡散速度に依存するため、基材基鉛の気孔構造に大きく影響を受ける。とくに気相界面反応法による場合には、次式の反応過程をとり、炭化けい素の生成は同時に酸化脱炭ガスの生成を伴うため、炭化けい素の生成を円滑に進行させるためには、用いる基材基鉛が四生一脱炭ガスを速やかに反応界面から脱離し得るに十分な気孔率

が要求される。既報基材に炭化けい素層が形成される進行過程を考察すると、炭化けい素の生成相伴材粒子の表面部から中心部に向って順次的に層次形成されていくが、中心部に近づくと炭化けい素層 (B1 または B10) の脱透あるいは拡散速度が低下し形成速度は著しく遅くなる。

したがつて、骨材の構成粒子が大きい場合には、表面のみが炭化けい素化され中心部は未反応の組織が残存した不均質な組織構造を呈する結果を招き、例えば高耐熱性など専門的な使用目的に供した際には、基鉛部分が露出し炭化消耗を起す事態が発生する。

図 1 図は、予め炭鉛化した粒径の異なるコークス粉末を気相界面反応法により、反応温度 1850 °C、反応時間 2 時間の条件で炭化けい素化したものにつき、其比を測定して粒子の炭化けい素度合を因式圖として示したものである。

図の結果から、骨材粒径が 0.1 mm 以下の微粉末で構成された基鉛基材は実用的反応時間内に完全に炭化けい素化することができる。

## 6

を備える必要がある。

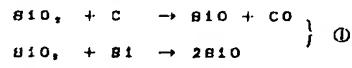


図 2 図は、気相界面反応法を用い気孔率の異なる基鉛基材の表面を 1850 °C で 2 時間炭化けい素化した場合の形成層厚を基材気孔率との関係として示したものである。

炭化けい素層の厚さは基材気孔率が 1.0 % を超えると急激に増大する。この結果から実用的な炭化けい素層厚を迅速に形成するためには少くとも 1.0 % 以上の気孔率を備えた基鉛基材を用いねばならない。

他面、基材気孔率が 3.0 % を越えると形成される炭化けい素層の組織が緻密になり、耐酸化効果が阻害される結果を招来する。

このため緻密質でかつ実用的層厚を有する炭化けい素層を迅速に形成するためには、基鉛基材が 1.0 ~ 3.0 %、望ましくは 1.5 ~ 2.5 % の気孔率を備える必要がある。

黒鉛基材の気孔率は、製造時、使用する骨材およびパインダーの性質、配合比、成形圧力などを適宜選定することによって調整することができる。

以上のように本発明によれば、常に均質緻密性を有する炭化けい素層を迅速かつ均一に形成する目的に適切な黒鉛基材を提供されるから、耐放化耐塩基性が要求されるあらゆる分野に適用して有効な炭化けい素層が黒鉛基材が安定かつ廉価に製造できる利益がある。

#### 実施例

粒径の異なる石油コーカス粉末を骨材として用い、タルビンチパインダーとの配合比、押出成形圧力などの条件を変えて、異なる気孔率を備えた黒鉛基材（直径 5.0 mm、長さ 5.0 mm）を製造した。

これら黒鉛基材面に、次のようにして気相界面反応法により炭化けい素層を形成した。

二酸化けい素粉 600 g と金屬けい素粉 200 g をモル比 0.8 の割合で混合し、黒鉛坩堝に充填して反応容器の上部に固定し、下部に黒鉛基材を設

置した。

ついで反応容器を密閉し、クリプトールガス移して坩埚をブリーズで被包した後、加熱を 1900 °C に升温し、この温度に 3 時間保持した。

形成した炭化けい素層につき、層厚、均質性、緻密性を測定し、基材黒鉛の構造特性と対比して下表を示した。

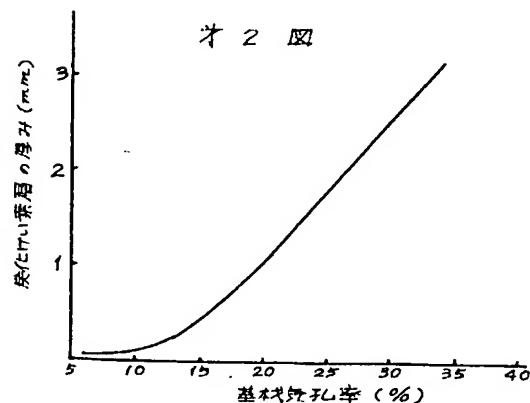
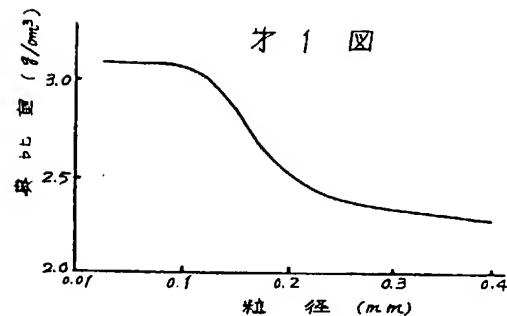
なお、均質性は炭化けい素層を剥離しこれを粉末にして測定した真比重値として、また緻密性は炭化けい素層が黒鉛基材そのものを空気中で 900 °C に 3 時間保持し、この場合の放化消耗に基づく重畠減少率としてそれぞれ示した。

骨材粒径 (mm)	骨材気孔率 (%)	炭化けい素層	
		層厚 (mm)	均質性 真比重 (g/cm <sup>3</sup> )
0.5	20.3	1.61	2.40
0.2	25.4	2.63	2.65
0.2	15.9	0.83	2.68
0.1	33.2	4.08	3.15
0.1	29.8	3.21	3.13
0.1	15.8	0.88	3.16
			0.00

0.1	10.5	0.21	31.2	0.00
0.1	9.1	0.10	31.0	0.00
0.08	34.8	4.18	31.5	8.99
0.08	24.6	2.22	31.7	0.92
0.08	12.5	1.25	31.5	0.00
0.08	9.6	0.14	31.2	0.00

#### 4. 図面の説明

図は本発明の操作効果を確認するための実験結果を示したもので、第 1 図は骨材粒径と形成炭化けい素層の真比重との関係を、また第 2 図は骨材気孔率と炭化けい素層厚との関係を示したものである。



手続補正書(当第)

## 6. 前記以外の発明者

住所 神奈川県川崎市川崎区北背山1-12-10  
氏名 井田 錠

昭和51年2月12日

住所 神奈川県川崎市川崎区北背山1-12-5  
氏名 井田 錠

特許庁長官 片山石原 殿

## 1. 事件の表示

昭和50年特許願第4287号

## 2. 発明の名称

炭化けい素形形成用黒鉛棒材

## 3. 補正をするもの

事件との関係 特許出願人

東京都港区北背山一丁目2番3号

(304) 東海カーボン株式会社

取締役社長 高越 龍高



## 4. 代理人

東京都港区北背山一丁目2番3号(背山ビル)

東海カーボン株式会社内

(7122) 井理士 高畑 正也

## 5. 補正の対象

明細書

## 6. 補正の内容

別紙のとおり

- (1) 明細書第3頁第16行目に記載の「形成速度を」を「生成速度の」に訂正。
- (2) 明細書第4頁第16行目に記載の「炭化けい素度合」を「炭化けい素化度合」に訂正。
- (3) 明細書第7頁第19行目に記載の「0.8」を「0.7」に訂正。

以上

名称変更届

昭和50年6月11日

特許庁長官 岩藤英雄 殿

1. 事件の表示 特願昭 50-4287

## 2. 発明の名称

基  
炭化けい素層形形成用黒鉛棒材

3. 名称を変更した者 出願人

住所 東京都港区北背山一丁目2番3号

旧名称 東海電機製造株式会社

新名称 東海カーボン株式会社

## 4. 代理人

東京都港区北背山一丁目2番3号(背山ビル)

東海カーボン株式会社内

(7122) 井理士 高畑 正也

## 5. 添付書類の目録

(1) 名称変更を証明する書面 登記簿抄本1通  
(同時提出の特願昭44-5697号添付のものを援用する。)

原本と対照済  
修正メモ済



昭和49年12月18日

日本化学会関東支部 締申

角 田 成 五 郎  
角 田 隆  
島 田 一

当支部が共催された炭素材料学会創立1周年会において、昭和49年11月19日付で発行された「炭素材料学会創立1周年会・要旨集」110~111頁に上記の者が講演予稿「炭素材のB1C 被覆について」を発表し解説したことを御頼明願います。

なお、本註明書は、特許法第30条第1項に該当するとを認める旨の記載として使用するものです。

上記の件証明します。 49.12.21

甲 101  
東京都千代田区神田駿河台1-5  
登記法人 日本化学会  
会長 赤松秀雄